

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 4/642

C08F 12/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98125651.1

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1257875A

[22]申请日 1998.12.24 [21]申请号 98125651.1

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72]发明人 金国新 周光远 刘 宇

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高分子化的茂金属催化剂的制备方法

[57]摘要

本发明属于用于及乙烯, α -烯烃均聚及共聚的高分子化的茂金属催化剂的制备方法。催化剂由 A 和 B 两组分组成, A 的表达式为 $P(S-\infty-(R_1)_m(R_2)_nM)$, 是高分子化的茂金属化合物; B 为 MAO(甲基铝氧烷)或 $(C_6F_5)_3$ 。本发明的催化剂对乙烯聚合具有很高的催化活性, 适用气相及淤浆聚合工艺, 聚合产物不含无机灰分。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1、一种高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特征在于催化剂由 A 和 B 两组分组成，A 的表达式为 $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ ，S 为苯乙烯，co 表示共聚， $(R_1)_m(R_2)_nM$ 为茂金属化合物，M 为 Ti, Zr, Hf 过渡金属， R_1 为烯烃取代的环戊二烯基、烯烃取代的茚基、烯烃取代的芴基，其中作为取代基的烯烃为 $C_2 \sim C_{10}$ 并且双键可以在不同位置的烯烃； R_2 为 Cl, CH_3 , OMe, OBu, NMe₂, $m+n=4$ ；B 为甲基铝氧烷(MAO)或 $B(C_6F_5)_3$ ；

催化剂的制备过程如下：

(1). 烯烷基环戊二烯的制备：

烯烷基环戊二烯采用相转移法或由富烯制备，

相转移法：环戊二烯，烯烷基氯或烯烷基溴在四丁基溴化铵为相转移剂，33—35%的 NaOH 为溶剂的条件下，冰水浴中搅拌 2hr.，室温下搅拌 6hr. 制得；

由富烯转化法：6、6—二烷基富烯在四氢呋喃为溶剂，加入等摩尔的二异丙胺基锂，在冰水浴中搅拌 1hr.，室温下搅拌 2hr. 制得；

(2). 环戊二烯上含有烯烷基团的茂金属催化剂的制备

催化剂制备的所有操作均在无水无氧及高纯氩气保护下进行，在四氢呋喃为溶剂的情况下，依次在反应瓶中加入烯烷基环戊二烯、丁基锂，冰水浴下搅拌 2hr.，室温下搅拌 2hr.，然后在冰水浴下滴加金属氯化物的四氢呋喃溶液，反应过夜，反应混合液再经抽去四氢呋喃，换上甲苯溶液，离心除去锂盐，清液抽干即可得到；

(3). 高分子化的茂金属催化剂的制备

在无水无氧的条件下，将含有烯烷基团的茂金属催化剂，苯乙烯，二乙烯基苯，偶氮二异丁腈依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 3—6hr.，采用无水己烷作为沉淀剂，得到的沉淀再用己烷洗 3—5 次即可得到。

2、如权利要求 1 所述的茂金属催化剂的制备方法，其特征在于所述的 A 组分中的 R_1 为烯烃取代的环戊二烯基。

3、如权利要求 1 所述的茂金属催化剂的制备方法，其特征在于所述的 A 组分中的 R_2 为 Cl, CH_3 , OMe, NMe_2 。

4、如权利要求 1 所述的茂金属催化剂的制备方法，其特征在于所述的 B 组分为甲基铝氧烷(MAO)。

说明书

高分子化的茂金属催化剂的制备方法

本发明属于高分子化的茂金属催化剂的制备方法。

二十世纪八十年代以来，人们发现一些茂金属化合物如 Cp_2ZrCl_2 、 $\text{CpZr}(\text{CH}_3)_2$ 等 (Cp 为环戊二烯基) 与 MAO (甲基铝氧烷) 组成的催化体系对乙烯具有超高的催化活性，且所得的聚乙烯产物性能优良。German Patent Application 2,608,863 公开了一种茂钛化合物和甲基铝氧烷组成的烯烃聚合催化剂，German Patent Application 2,608,933 和 European Patent Application 0035242 公开了类似的茂金属催化剂。上述催化剂用于乙烯聚合活性高，产物分子量分布窄，同时分子量大小可通过催化剂浓度及反应温度控制。另一方面，上述催化剂在反应体系中为均相，产物堆密度低，形态差，不能满足气相聚合流化床工艺的要求，因此催化剂的改性引起了人们的极大兴趣。Japanese Laid-Patent NO. 35006, 35007 公开了一种载体催化剂的制备方法，利用 MAO 将茂金属化合物负载于无机载体 SiO_2 或 Al_2O_3 上。United states Patent 5,006,500 European Patent 358,264, 367,503, 368,644, 公开了一种载体催化剂的制备方法，利用含部分水分的无机载体先与烷基铝反应再与茂金属化合物反应，从而达到将茂金属化合物固载的目的。

本发明的目的是提供一种高分子化的茂金属催化剂的制备方法。该方法采用含烯烃取代基因的茂金属催化剂化合物与苯乙烯在引发剂的作用下，将茂金属催化剂通过 σ 键接到高分子链上形成高分子化的茂金属催化剂。

高分子化的茂金属催化剂对乙烯聚合具有很高的催化活性，适用气相及淤浆聚合工艺。将茂金属催化剂高分子化可以很容易地控制茂金属催化剂在高分子上的组成、分布。同无机载体的茂金属化合物相比，聚合产物不含无机灰分。

本发明制备的催化剂由 A 和 B 两组分组成，A 的表达式为

501024

$P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$, S 为苯乙烯, co 表示共聚, $(R_1)_m(R_2)_nM$ 为茂金属化合物, M 为 Ti, Zr, Hf 等过渡金属, R_1 为烯烃取代的环戊二烯基、烯烃取代的茚基、烯烃取代的芴基, 其中作为取代基的烯烃可以是 $C_2 \sim C_{10}$ 并且双键可以在不同位置的烯烃; R_2 为 $Cl, CH_3, OMe, OBu, NMe_2, m+n=4$; B 为甲基铝氧烷(MAO)或 $B(C_6F_5)_3$.

催化剂的制备过程如下:

1. 烯烷基环戊二烯的制备:

烯烷基环戊二烯采用相转移法或由富烯制备。

相转移法: 环戊二烯, 烯烷基氯或烯烷基溴在四丁基溴化铵为相转移剂, 100ml 30-35%的 $NaOH$ 为溶剂的条件下, 冰水浴中搅拌 2hr, 室温下搅拌 6hr 制得。

由富烯转化法: 6、6-二烷基富烯在四氢呋喃为溶剂, 加入等摩尔的二异丙胺基锂, 在冰水浴中搅拌 1hr., 室温下搅拌 2hr. 制得。

2. 环戊二烯上含有烯烷基基团的茂金属催化剂的制备

催化剂制备的所有操作均在水无氧及高纯氩气保护下进行。在四氢呋喃为溶剂的情况下, 依次在反应瓶中加入 5-10mmol 烯烷基环戊二烯、等摩尔数的丁基锂, 冰水浴下搅拌 2hr, 室温下搅拌 2hr。然后在冰水浴下滴加金属氯化物的四氢呋喃溶液 2.5-5mmol, 反应过夜。反应混合液再经抽去四氢呋喃, 换上甲苯溶液, 离心除去锂盐, 清液抽干即可得到。

3. 高分子化的茂金属催化剂的制备

在水无氧的条件下, 将含有烯烷基基团的茂金属催化剂 2-10mmol, 苯乙烯 5-10ml, 二乙烯基苯 0.5-1ml, 偶氮二异丁腈 0.5wt% 依次加入到甲苯中, 混合均匀, 然后在 $80^\circ C$ 的水浴中共聚 3-6hr.。采用无水己烷作为沉淀剂, 得到的沉淀再用己烷洗 3-5 次即可得到。

乙烯(或乙烯/ α -烯烃)聚合在水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯或乙烷 100-2000ml、甲基铝氧烷、高分子化的催化剂 $Al/M=500-5000$ 、乙烯, 于 $30-80^\circ C$ 反应 1hr.,

用含 1% (重量比) 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃ 真空干燥 24hr.。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1 烯烷基环戊二烯的制备

在 200ml 玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 100ml 33% 的 NaOH, 环戊二烯, 己烯基溴在四丁基溴化铵为相转移剂, 冰水浴中搅拌 2hr, 室温下搅拌 6hr 之后, 油相洗至中性, 采用无水碳酸钾干燥 12hr. 后, 减压 (40mmHg) 68℃ 下得到己烯基环戊二烯。产率 50%。

实施例 2 烯烷基环戊二烯的制备

在 200ml 玻璃 Schlenk 瓶中 6-甲基富烯以己烷为溶剂, 加入等摩尔的二异丙胺基锂, 在冰水浴中搅拌 1hr., 室温下搅拌 2hr.。反应液离心得到固体, 再用己烷洗 2 次, 得到的产物即为乙烯基环戊二烯的锂盐, 产率 85%。

实施例 3 含烯烷基的茂金属化合物的制备

将丁烯基环戊二烯 $C_4H_7C_5H_5$ 0.600g (5mmol) 加入到 20ml 四氢呋喃溶液中, 在冰水浴的条件下, 滴加等摩尔数的 $n-BuLi$, 在室温下搅拌 2hr., 然后缓慢地加入含 $CpTiCl_3$ 0.56g (2.5mmol) 的四氢呋喃 THF 溶液, 室温下搅拌反应 12hr., 蒸去溶剂, 加入甲苯 50ml, 离心除去锂盐, 将清液抽干, 再用己烷洗涤数次即得。

实施例 4 催化剂组分 A 的制备

将 5ml 0.4M 的 $(C_3H_5C_5H_4)(C_5H_5)TiCl_2$ 和 5ml 苯乙烯加入到 20ml 甲苯溶液中, 加入 0.02g 偶氮二异丁腈, 将反应液置于 80℃ 恒温水浴中, 反应 5hr., 将反应混合物浓缩之后, 用己烷沉淀, 保存固体, 然后用甲苯洗五次, 以除去未共聚的 $(C_3H_5C_5H_4)(C_5H_5)TiCl_2$, 用己烷洗五次, 以除去未共聚的苯乙烯, 真空抽去溶液, 得到固体催化剂粉末, 测定 Ti 含量为 0.33wt%。

实施例 5 催化剂组分 A 的制备

将 5ml 0.5M 的 $(C_{10}H_9C_5H_4)_2TiMe_2$ 和 5ml 苯乙烯加入到 20ml 甲苯溶液中, 加入 0.02g 偶氮二异丁腈, 将反应液置于 80℃ 恒

温水浴中，反应 5hr.，其余步骤同实施例 4，测定催化剂中 Ti 含量为 0.38wt%。

实施例 6 催化剂组分 A 的制备

将 5ml 0.4M 的 $(C_6H_7, C_6H_4)(C_5H_5)Zr(NMe_2)_2$ 、5ml 苯乙烯和 0.8ml 二乙烯基苯加入到 20ml 甲苯溶液中，加入 0.02g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中，反应 5hr.。将反应混合物浓缩之后，用己烷沉淀，保存固体，然后用甲苯洗五次，以除去未共聚的 $(C_6H_7, C_6H_4)(C_5H_5)Zr(NMe_2)_2$ ，用己烷洗五次，以除去未共聚的苯乙烯，真空抽去溶液，得到固体催化剂粉末。

实施例 7 催化剂组分 A 的制备

将 5ml 0.4M 的 $(C_6H_9, C_6H_4)_2Hf(OMe)_2$ 、5ml 苯乙烯和 0.8ml 二乙烯基苯加入到 20ml 甲苯溶液中，加入 0.02g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中，反应 5hr.。将反应混合物浓缩之后，用己烷沉淀，保存固体，然后用甲苯洗五次，以除去未共聚的 $(C_6H_9, C_6H_4)_2Hf(OMe)_2$ ，用己烷洗五次，以除去未共聚的苯乙烯，真空抽去溶液，得到固体催化剂粉末。

实施例 8 乙烯聚合

在 200ml 玻璃反应瓶中，加入 100ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 2 ml1M (2mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有 0.5 μ mol Ti 的实施例 4 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液，聚合反应于 25℃ 下聚合 1hr.，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤、洗涤，于 40℃ 真空干燥 24hr.，得产物 4.5g，催化效率为 9.0×10^6 gPE/molTi. hr.

实施例 9 丙烯聚合

在 200ml 玻璃反应瓶中，加入 100ml 甲苯，常压通入丙烯气体，在搅拌下依次加入 2 ml1M (2mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有 0.5 μ mol Zr 的实施例 6 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液，聚合反应于 50℃ 下聚合 1hr.，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤、洗涤，于 40℃ 真空干燥 24hr.，得到产物。

实施例 10 乙烯聚合

在 2l 反应釜中,加入 600ml 甲苯,在搅拌下依次加入 6 ml1M (6mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有 $4\mu\text{molTi}$ 的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液,0.4MPa 下通入乙烯气体,聚合反应于 80°C 下聚合 1hr.,用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得聚合物过滤、洗涤,于 40°C 真空干燥 24hr.,得到产物 40.12 克,催化效率为 $1.03\times 10^7\text{gPE/molTi. hr.}$